

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039155 A1

(51) 国際特許分類⁷: A01N 43/40, C07D
213/61, 213/64, 213/65, 213/69, 213/70

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013785

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 28 日 (28.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-317759
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.)
[JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀一丁目 3 番 15 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西出 久哉 (NISHIDE, Hisaya) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP). 小川 宗和 (OGAWA, Munekazu) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP). 谷村 豊史 (TANIMURA, Toyoshii) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP). 樋口 浩司 (HIGUCHI, Koji) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP). 小南 秀真 (KOMINAMI, Hidemasa) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川二丁目 3 番 1 号 石

原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP). 岡本 智裕 (OKAMOTO, Tomohiro) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP). 西村 昭廣 (NISHIMURA, Akihiro) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川二丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都 千代田区 神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: 3-BENZOYL-2,4,5-SUBSTITUTED PYRIDINE DERIVATIVES OR SALTS THEREOF AND BACTERICIDES CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはその塩及びそれらを含む殺菌剤

(57) Abstract: It is intended to provide 3-benzoyl-2,4,5-substituted pyridine derivatives or salts thereof, bactericides containing the same and intermediates for producing the same. By providing compounds comprising specific 3-benzoyl-2,4,5-substituted pyridine derivatives or salts thereof or bactericides containing the same, which are tolerant to rainfall, i.e., being capable of exerting excellent effects even though being sprayed under rain, it becomes unnecessary to increase the chemical spraying frequency or spraying dose by taking rainfall after spraying into consideration. Thus, crops can be protected from disease injuries at a lower cost with less troubles.

(57) 要約: 3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩、それらを含む殺菌剤及びそれらを製造するための中間体を提供する。薬剤散布後に作物が降雨を被った場合においても優れた効果を発揮できる、いわゆる耐雨性を有する特定の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩からなる化合物群、または、それらを含む殺菌剤を提供することにより、薬剤散布後の降雨を考慮して薬剤の使用回数、或いは使用量を増やす必要がなく、より安いコスト、より少ない手間で作物を病害から守ることができる。

WO 2004/039155 A1

明 細 書

3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはその塩及びそれらを含む殺菌剤

技術分野

本発明は、特定の3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩、それらを含む殺菌剤及びそれらを製造するための中間体に関する。

背景技術

国際公開公報W O 0 2 / 2 5 2 7には、殺菌剤として有用なベンゾイルピリジン誘導体が開示されている。しかしながら、そこには本発明化合物の具体的な記載はない。

発明の開示

W O 0 2 / 2 5 2 7に開示されるベンゾイルピリジン誘導体は、種々の病害、特にイネ、ムギ類、野菜類、果実類および花卉類のうどんこ病、いもち病、さび病、べと病、疫病等に対して優れた予防効果および治療効果を発揮するが、さらなる改善の余地が残されている。

本発明者らは、ベンゾイルピリジン誘導体に関し広範な研究を行った結果、特定の3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体が、薬剤散布後に作物が降雨を被った場合において優れた効果を発揮できる、いわゆる耐雨性を有する化合物群であることを見出すに至った。本発明の化合物群は、優れた耐雨性を有することから、薬剤散布後の降雨を考慮して薬剤の使用回数或いは使用量等を増やす必要がなく、より安いコスト、より少ない手間で作物を病害から守ることができる。

すなわち、本発明は、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-プロモ-5-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン、3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-プロモ-5-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-エトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメト

キシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ヨード-2, 4-ジメトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2, 4-ジメトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジブromo-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブromo-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-ヨードピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-エトキシ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジメチル-2-メチルチオピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-

ブromo-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン及び3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジンから成る群から選択される少なくとも一つの3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩を有効成分として含有する、耐雨性を有する殺菌剤に関する。

上記3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体の塩としては、例えば塩酸塩、臭化水素酸塩、リン酸塩、硫酸塩または硝酸塩のような無機酸塩；酢酸塩、安息香酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、メタンスルホン酸塩、またはプロパンスルホン酸塩のような有機酸塩が挙げられる。

上記化合物は、WO 02/2527に開示された製造方法によって得ることができる。また、Journal of Organic Chemistry., 58, 7832 (1993)、European Journal of Organic Chemistry., 7, 1371-1376 (2001) 及び後記合成例に準じた方法を用いることによって合成することができる。

具体的には、例えば、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-ブromo-5-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-エチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(4, 5-ジメトキシ-2-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-ブromo-5-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-エトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブromo-4-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ヨード-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジブromo-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-ブromo-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブromo-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメ

トキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-ヨード-3-ピリジル) メタノール、
(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ-4-ヨード-5-メチル-3-ピリ
ジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ-4, 5-ジ
メチル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-メ
トキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール、 (2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-
メチルフェニル) (2-エトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-ト
リメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジメチル-2-メチルチオ-3-ピリジル) メタノ
ール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ-4-クロロ-2-メトキシ
-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-2-
メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェ
ニル) (2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-
トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチル-3-
ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-
トリフルオロメチル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフ
ェニル) (4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、
(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシ-3-ピ
リジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-フル
オロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチル
フェニル) (5-プロモ-4-フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、
(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチ
ル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ
-4-ジフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ
-6-メチルフェニル) (5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メ
タノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メ
チル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロ
モ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール、 (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチ
ルフェニル) (4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノ
ール及び (4, 5-ジメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチル-3-
ピリジル) メタノールから成る群から選択される少なくとも一つのフェニルピリ
ジルメタノール誘導体またはそれらの塩を酸化することにより製造することができる。

なお、耐雨性を有する殺菌剤の有効成分である3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジ
ン誘導体またはそれらの塩としては、前記したもの他、3-(4, 5-ジメトキシ-2-

メチルベンゾイル)-4-ブromo-5-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4-ブromo-5-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-エトキシ-4-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-ヨード-2,4-ジメトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2,4-ジメトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4,5-ジブromo-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4-ブromo-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-2,4-ジクロロ-5-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-2,4-ジクロロ-5-ヨードピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4,5-ジメチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-2-エトキシ-4,5-ジメチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4,5-ジメチル-2-メチルチオピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4-クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-2,4-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-ブromo-2-メトキシ-4-メチルピリジン及び3-(4,5-ジメトキシ-2-

メチルベンゾイル)-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジンから成る群から選択される少なくとも一つの3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩を用いることもできる。

発明を実施するための最良の形態

上記の3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩は、殺菌剤の有効成分、特に農園芸用殺菌剤の有効成分として有用である。農園芸用殺菌剤としては、例えばイネのいもち病、ごま葉枯病、紋枯病；ムギ類のうどんこ病、赤かび病、さび病、雪腐病、裸黒穂病、眼紋病、葉枯病、ふ枯病；カンキツの黒点病、そうか病；リンゴのモニリア病、うどんこ病、斑点落葉病、黒星病；ナシの黒星病、黒斑病；モモの灰星病、黒星病、フォモプシス腐敗病；ブドウの黒とう病、晩腐病、うどんこ病、べと病；カキの炭そ病、落葉病；ウリ類の炭そ病、うどんこ病、つる枯病、べと病；トマトの輪紋病、葉かび病、疫病；アブラナ科野菜の黒斑病、パレイショの夏疫病、疫病；イチゴのうどんこ病；種々の作物の灰色かび病、菌核病等の病害の防除に有効であるが、特にムギ類、野菜類のうどんこ病およびイネのいもち病に優れた防除効果を示す。また、フザリウム菌、ピシウム菌、リゾクトニア菌、パーティシリウム菌、プラズモディオホーラ菌等の植物病原菌によって引き起こされる土壌病害の防除にも有効である。

また、本発明に係る有効成分化合物（以下、本発明化合物と略す）は、優れた耐雨性を有し、薬剤散布後に作物が降雨を被った場合においても上記防除効果を持続するので、降雨の多い条件での使用に有効である。

本発明化合物は、通常、該化合物と各種農業上の補助剤とを混合して粉剤、粒剤、顆粒水和剤、水和剤、水性懸濁剤、油性懸濁剤、水溶剤、乳剤、液剤、ペースト剤、エアゾール剤、微量散布剤などの種々の形態に製剤して使用されるが、本発明の目的に適合するかぎり、通常の当該分野で用いられているあらゆる製剤形態にすることができる。製剤に使用する補助剤としては、珪藻土、消石灰、炭酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン、カオリン、ベントナイト、カオリナイト及びセリサイトの混合物、クレー、炭酸ナトリウム、重曹、芒硝、ゼオライト、澱粉などの固型担体；水、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ジオキサン、アセトン、イソホロン、メチルイソブチルケトン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アルコールなどの溶剤；脂肪酸塩、安息香酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリカルボン

酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキル硫酸塩、アルキルアリール硫酸塩、アルキルジグリコールエーテル硫酸塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルアリールリン酸塩、スチリルアリールリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩のような陰イオン系の界面活性剤や展着剤；ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ポリグリセライド、脂肪酸アルコールポリグリコールエーテル、アセチレングリコール、アセチレンアルコール、オキシアルキレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンスチリルアリールエーテル、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシプロピレン脂肪酸エステルのような非イオン系の界面活性剤や展着剤；オリーブ油、カボック油、ひまし油、シュロ油、椿油、ヤシ油、ごま油、トウモロコシ油、米ぬか油、落花生油、綿実油、大豆油、菜種油、亜麻仁油、きり油、液状パラフィンなどの植物油や鉱物油などが挙げられる。これら補助剤は本発明の目的から逸脱しないかぎり、当該分野で知られたものの中から選んで用いることができる。また、増量剤、増粘剤、沈降防止剤、凍結防止剤、分散安定剤、薬害軽減剤、防黴剤など通常使用される各種補助剤も使用することができる。本発明化合物と各種補助剤との配合割合は、一般に0.005 : 99.995 ~ 95 : 5、望ましくは0.2 : 99.8 ~ 90 : 10である。これら製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈し、必要に応じて各種展着剤を添加して使用することができる。

本発明化合物の使用濃度は、対象作物、使用方法、製剤形態、施用量などの違いによって異なり、一概に規定できないが、茎葉処理の場合、有効成分当たり普通0.1~10,000 ppm、望ましくは、1~2,000 ppmである。土壌処理の場合には、普通10~100,000 g/ha、望ましくは、200~20,000 g/haである。

本発明化合物は、その種々の製剤またはその希釈物の施用に関して、通常一般

に行なわれている施用方法すなわち、散布（例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粒、水面施用等）、土壌施用（混入、灌注等）、表面施用（塗布、粉衣、被覆等）等により行うことができる。また、いわゆる超高濃度少量散布法（ultra low volume）により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

本発明化合物は、必要に応じて他の農薬、例えば、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物成長調製剤などと、混用、併用することができ、この場合には一層優れた効果を示すこともある。

上記他の農薬中の、殺菌剤の有効成分化合物（一般名；一部申請中を含む）としては、例えば、メパニピリム（Mepanipyrim）、ピリメサニル（Pyrimethanil）、シプロジニル（Cyprodinil）のようなピリミジナミン系化合物；フルアジナム（Fluazinam）のようなピリジナミン系化合物；

トリアジメホン（Triadimefon）、ビテルタノール（Bitertanol）、トリフルミゾール（Triflumizole）、エタコナゾール（Etaconazole）、プロピコナゾール（Propiconazole）、ペンコナゾール（Penconazole）、フルシラゾール（Flusilazole）、マイクロブタニル（Myclobutanil）、シプロコナゾール（Cyproconazole）、ターブコナゾール（Terbuconazole）、ヘキサコナゾール（Hexaconazole）、ファーコナゾールシス（Furconazole-cis）、プロクロラズ（Prochloraz）、メトコナゾール（Metconazole）、エポキシコナゾール（Epoxyconazole）、テトラコナゾール（Tetraconazole）、オキシポコナゾール硫酸塩（Oxpoconazole fumarate）シプロコナゾール（Sipconazole）、プロチオコナゾール（Prothioconazole）のようなアゾール系化合物；

キノメチオネート（Quinomethionate）のようなキノキサリン系化合物；

マンネブ（Maneb）、ジネブ（Zineb）、マンゼブ（Mancozeb）、ポリカーバメート（Polycarbamate）、メチラム（Metiram）、プロピネブ（Propineb）のようなジチオカーバメート系化合物；

フサライド（Fthalide）、クロロタロニル（Chlorothalo

nil)、キントゼン (Quintozene) のような有機塩素系化合物;

ベノミル (Benomy1)、チオファネートメチル (Thiophanate-Methyl)、カーベンダジム (Carbendazim)、シアゾファミド (Cyazofamid) のようなイミダゾール系化合物;

シモキサニル (Cymoxanil) のようなシアノアセトアミド系化合物;
メタラキシル (Metalaxy1)、メタラキシルM (Metalaxy1 M)、オキサジキシル (Oxadixyl)、オフレース (Ofurace)、ベナラキシル (Benalaxy1)、フララキシル (Furalaxy1)、シプロフラム (Cypofuram) のようなフェニルアミド系化合物;

ジクロフルアニド (Dichlofluanid) のようなスルフェン酸系化合物;

水酸化第二銅 (Cuprichydroxide)、有機銅 (Oxine Copper) のような銅系化合物;

ヒメキサゾール (Hymexazol) のようなイソキサゾール系化合物;

ホセチルアルミニウム (Fosetyl-Al)、トルコホスメチル (Tolcofos-Methyl)、S-ベンジル O, O-ジイソプロピルホスホロチオエート、O-エチル S, S-ジフェニルホスホロジチオエート、アルミニウムエチルハイドロゲンホスホネートのような有機リン系化合物;

キャプタン (Captan)、キャプタホル (Captafol)、フォルペット (Folpet) のようなN-ハロゲノチオアルキル系化合物;

プロシミドン (Procymidone)、イプロジオン (Iprodione)、ビクロゾリン (Vinclozolin) のようなジカルボキシイミド系化合物;

フルトラニル (Flutolanil)、メプロニル (Mepronil)、ゾキサミド (Zoxamid)、チアジニル (Tiadinil) のようなベンズアニリド系化合物;

トリホリン (Triforine) のようなピペラジン系化合物;

ピリフェノックス (Pyriphenox) のようなピリジン系化合物;

フェナリモル (Fenarimol)、フルトリアフォル (Flutriafol) のようなカルピノール系化合物;

フェンプロピディン (Fenpropidine) のようなピペリジン系化合物;

フェンプロピモルフ (Fenpropimorph) のようなモルフォリン系

化合物；

フェンチンヒドロキシド (Fentin Hydroxide)、フェンチンアセテート (Fentin Acetate) のような有機スズ系化合物；

ペンシキュロン (Pencycuron) のような尿素系化合物；

ジメトモルフ (Dimethomorph)、フルモルフ (Flumorph) のようなシンナミック酸系化合物；

ジエトフェンカルブ (Diethofencarb) のようなフェニルカーバメート系化合物；

フルジオキシニル (Fludioxonil)、フェンピクロニル (Fenpiclonil) のようなシアノピロール系化合物；

アゾキシストロビン (Azoxystrobin)、クレソキシムメチル (Kresoxim-Methyl)、メトミノフェン (Metominofen)、トリフロキシストロビン (Trifloxystrobin)、ピコキシストロビン (Picoxystrobin)、オリザストロビン (Oryzastrobins)、ジモキシストロビン (Dimoxystrobin)、フルオキサストロビン (Fluoxastrobin) のようなストロビルリン系化合物；
ファモキサドン (Famoxadone) のようなオキサゾリジノン系化合物；

エタボキサム (Ethaboxam) のようなチアゾールカルボキサミド系化合物；

シルチオフアム (Siltthiopham) のようなシリルアミド系化合物；
イプロバリカルブ (Iprovalicarb)、ベンチアバリカルブ (benthiavalicarb) のようなアミノアシッドアミドカーバメート系化合物；

フェナミドン (Fenamidone) のようなイミダゾリジン系化合物；

フェンヘキサミド (Fenhexamid) のようなヒドロキシアニリド系化合物；

フルスルファミド (Flusulfamid) のようなベンゼンスルホンアミド系化合物；シフルフェナミド (Cyflufenamid) のようなオキシムエーテル系化合物；

フェノキサニル (Fenoxanil) のようなフェノキシアミド系化合物；
シメコナゾール (Simeconazole) のようなトリアゾール系化合物；

アトラキノン系化合物；クロトン酸系化合物；抗生物質またその他の化合物として、イソプロチオラン (Isoprothiolane)、トリシクラゾール

(Tricyclazole)、ピロキロン(Pyroquilon)、ジクロメジン(Diclomezine)、プロベナゾール(Probenazole)、キノキシフェン(Quinoxifen)、プロパモカルブ塩酸塩(Propamocarb Hydrochloride)、スピロキサミン(Spiroxamine) クロルピクリン(Chloropicrin)、ダゾメット(Dazomet)、カーバムナトリウム塩(Metam-sodium)、ニコピフェン(Nicobifen)、メトラフェノン(Metrafenone)、MTF-753、UBF-307、ジクロシメット(Diclocymet)、プロキンアジド(Proquinazid)などが挙げられる。

上記他の農薬中の、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤、すなわち殺害虫剤の有効成分化合物(一般名;一部申請中を含む)としては、例えばプロフェノホス(Profenofos)、ジクロルボス(Dichlorvos)、フェナミホス(Fenamiphos)、フェニトロチオン(Fenitrothion)、EPN、ダイアジノン(Diazinon)、クロルピリホスメチル(Chlorpyrifos-methyl)、アセフエート(Acephate)、プロチオホス(Prothiofos)、ホスチアゼート(Fosthiazate)、ホスホカルブ(Phosphocarb)、カズサホス(Cadusafos)、ジスルホトン(Dislufoton)のような有機リン酸エステル系化合物;

カルバリル(Carbaryl)、プロボキスル(Propoxur)、アルジカルブ(Aldicarb)、カルボフラン(Carbofuran)、チオジカルブ(Thiodicarb)、メソミル(Methomyl)、オキサミル(Oxamyl)、エチオフェンカルブ(Ethiofencarb)、ピリミカルブ(Pirimicarb)、フェノブカルブ(Fenobucarb)、カルボスルファン(Carbosulfan)、ベンフラカルブ(Benfuracarb)のようなカーバメート系化合物;

カルタップ(Cartap)、チオシクラム(Thiocyclam)のようなネライストキシン誘導体;

ジコホル(Dicofol)、テトラジホン(Tetradifon)のような有機塩素系化合物;

酸化フェンブタスズ(Fenbutatin Oxide)のような有機金属系化合物;

フェンバレレート(Fenvalerate)、ペルメトリン(Permet

hrin)、シベルメトリン (Cypermethrin)、デルタメトリン (Deltamethrin)、シハロトリン (Cyhalothrin)、テフルトリン (Tefluthrin)、エトフェンプロックス (Ethofenprox)、フルフェンプロックス (Flufenprox)、イミデート (Imidate) のようなピレスロイド系化合物 ;

ジフルベンズロン (Diflubenzuron)、クロルフルアズロン (Chlorfluazuron)、テフルベンズロン (Teflubenzuron)、フルフェノクスロン (Flufenoxuron)、ビストリフルロン (Bistrifluron)、ノビフルムロン (Noviflumuron) のようなベンゾイルウレア系化合物 ;

メトプレン (Methoprene) のような幼若ホルモン様化合物 ;

ピリダベン (Pyridaben) のようなピリダジノン系化合物 ;

フェンピロキシメート (Fenpyroximate)、フィプロニル (Fipronil)、テブフェンピラド (Tebufenpyrad)、エチピロール (Ethiprole)、トルフェンピラド (Tolfenpyrad)、アセトプロール (Acetoprole) のようなピラゾール系化合物 ;

イミダクロプリド (Imidacloprid)、ニテンピラム (Nitenpyram)、アセタミプリド (Acetamiprid)、チアクロプリド (Thiacloprid)、チアメトキサム (Thiamethoxam)、クロチアニジン (Clothianidin)、ニジノテフラン (Nidinetefuran)、ディノテフラン (Dinotefuran) などのネオニコチノイド ;

テブフェノジド (Tebufenozide)、メトキシフェノジド (Methoxyfenozide)、クロマフェノジド (Chromafenozide) などのヒドラジン系化合物 ;

ピリダリル (Pyridaryl)、フロニカミド (Flonicamid) などのようなピリジン系化合物 ;

スピロディクロフェン (Spirodiclofen) などのようなテトロニック酸系化合物 ;

フルアクリピリム (Fluacrypyrin) などのようなストロビルリン系化合物 ;

フルフェネリム (Flufennerim) などのようなピリジナミン系化合物 ;

ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ヒドラゾン系化合物、また、その他の化合物として、ブプロフェジン (Bupropion)、ヘキシチアゾクス (Hexythiazox)、アミトラズ (Amitraz)、クロルジメホルム (Chlordimeform)、シラフルオフェン (Silaflofen)、トリアザメイト (Triazamate)、ピメトロジン (Pymetrozine)、ピリミジフェン (Pyrimidifen)、クロルフェナピル (Chlorfenapyr)、インドキサカルブ (Indoxacarb)、アセキノシル (Acequinocyl)、エトキサゾール (Etoxazole)、シロマジン (Cyromazine)、1, 3-ジクロロプロペン (1, 3-dichloropropene)、ベルブチン (Verbutin)、スピロメシフェン (Spiromesifen)、チアゾリルシナノニトリル (Thiazolylcinnanonitrile)、アミドフルメット (Amidoflumet) のような化合物; AKD-1022、IKA-2000などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウイルス剤などのような微生物農薬、アベルメクチン (Avermectin)、ミルベマイシン (Milbemycin)、スピノサッド (Spinosad)、エマメクチンベンゾエート (Emamectin Benzoate) のような抗生物質などと、混用、併用することもできる。

実施例

次に本発明のベンゾイルピリジン誘導体およびその製造用中間体の具体的合成例を記載する。

合成例 1)

3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン (化合物 No. 1-15) の合成

(a) ジイソプロピルアミン34.2 g (340 mmol) をテトラヒドロフラン400 mLに溶解した溶液中に、-20 °Cでn-ブチルリチウム (1.57 mol/Lヘキサン溶液) 222 mLを滴下し、1時間攪拌した。溶液を-78 °Cに冷却し、2-フルオロピリジン32.0g (330 mmol) をテトラヒドロフラン50 mLに溶解した溶液を添加し、4時間攪拌した後に、ヨウ素87.1 g (341 mmol) をテトラヒドロフラン150 mLに溶解した溶液を添加し1時間攪拌した。混合物に水200 mLを加えて反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、2-フルオロ-3-ヨードピリジンの粗生成物67.4 g (粗収率

92 %)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 6.91-6.88 (m, 1H), 8.08-8.12 (m, 2H)

(b) ジイソプロピルアミン30.2 g (302 mmol)をテトラヒドロフラン380 mlに溶解した溶液中に、 -20°C でn-ブチルリチウム (1.57 mol/Lヘキサン溶液) 189 mLを滴下し、1時間攪拌した。溶液を -78°C に冷却し、工程 (a) で得られた2-フルオロ-3-ヨードピリジンの粗生成物67.4 g (302 mmol)をテトラヒドロフラン100 mlに溶解した溶液を添加し、1時間攪拌した後に、混合物に水300 mlを加えて反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、2-フルオロ-4-ヨードピリジンの粗生成物59.3 g (粗収率89 %)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 7.33 (d, 1H, $J = 2.8$ Hz), 7.51 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 7.88 (dd, 1H, $J = 5.2$ Hz, 2.8 Hz)

(c) 工程 b で得られた2-フルオロ-4-ヨードピリジンの粗生成物59.4 g (253 mmol)にメタノール500 mLを加え溶解させ、ナトリウムメトキシド21.5 g (398 mmol)を加えて3時間加熱還流した。水300 mLを加えて反応を停止し、減圧下、メタノールを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、4-ヨード-2-メトキシピリジンの粗生成物56.7 g (粗収率91 %)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 3.86 (s, 3H), 7.12-7.16 (m, 2H), 7.79 (d, 1H, $J = 5.6$ Hz)

(d) イソプロピルマグネシウムクロライド50.6 mL (2 mol/Lテトラヒドロフラン溶液)を氷冷し、工程 (c) で得られた4-ヨード-2-メトキシピリジンの粗生成物19.8 g (84.3 mmol)をテトラヒドロフラン80 mLに溶解した溶液を添加し 0°C で1時間、室温で1時間攪拌した。その後、N-クロロ琥珀酸イミド16.9 g (127 mmol)を徐々に加え、室温で1時間攪拌した。水100 mLを加え、反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、4-クロロ-2-メトキシピリジンの粗生成物11.0 g (粗収率91 %)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 3.91 (s, 3H), 6.70 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz), 6.81 (dd, 1H, $J = 6.0$ Hz, 2.0 Hz), 7.99 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz)

(e) 工程 (d) で得られた4-クロロ-2-メトキシピリジンの粗生成物10.0 g (69.9 mmol) をジメチルホルムアミド100 mLに溶解させ、N-クロロ琥珀酸イミド37.2 g (279 mmol) を加え室温で12時間攪拌した。水400 mLを加え、反応を停止し、エーテルで抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジンの粗生成物9.10 g (粗収率73 %)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 3.90 (s, 3H), 6.85 (s, 1H), 8.14 (s, 1H)

(f) ジイソプロピルアミン2.40 g (23.7 mmol) をテトラヒドロフラン30 mLに溶解した溶液中に、 -20°C でn-ブチルリチウム (1.57 mol/Lヘキサン溶液) 15.1 mLを滴下し、1時間攪拌した。溶液を -78°C に冷却し、工程 (e) で得られた4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン4.22 g (23.6 mmol) をテトラヒドロフラン20 mLに溶解した溶液を添加し、2時間攪拌した後に、2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンズアルデヒド5.00 g (23.8 mmol) をテトラヒドロフラン20 mLに溶解した溶液を添加し30分攪拌した。混合物に水50 mLを加えて反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し (2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール4.66 g (収率51 %)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.32 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.32 (d, 1H, $J=10.0$ Hz), 6.21 (d, 1H, $J=10.0$ Hz), 6.55 (s, 1H), 8.07 (s, 1H)

(g) 工程 (f) で得られた (2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール4.66 g (12.0 mmol) をトルエン30 mLに溶解させた溶液に、二酸化マンガン13.8 g (159 mmol) を加え、2時間加熱還流を行った。室温に冷却後、セライトを用いて二酸化マンガンを除去した後、減圧下、トルエンを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン2.98 g (収率65 %)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.46 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 6.55 (s, 1H), 8.13 (s, 1H)

合成例 2)

3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4,5-ジメチルピリジン
(化合物 No. 1-20) の合成

(a) ジイソプロピルアミン 4.02 g (39.8 mmol) をテトラヒドロフラン 70 mL に溶解した溶液中に -78 °C で n-ブチルリチウム (1.57 mol/L ヘキサン溶液) 26.5 mL を滴下し、30分攪拌した。この溶液に、2-フルオロ-5-メチルピリジン 4.42 g (39.8 mmol) をテトラヒドロフラン 18 mL に溶解した溶液を添加し、4時間攪拌した後、ヨウ素 10.1 g (39.8 mmol) をテトラヒドロフラン 27 mL に溶解した溶液を添加し、2時間攪拌した。水 16 mL、チオ硫酸ナトリウム水溶液 120 mL を投入し、エーテルにて抽出後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、2-フルオロ-3-ヨード-5-メチルピリジン 3.15 g (収率 33 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.27 (s, 3H), 7.95 (m, 2H)

(b) ジイソプロピルアミン 1.34 g (13.3 mmol) をテトラヒドロフラン 27 mL に溶解した溶液中に -78 °C で n-ブチルリチウム 8.90 mL (1.57 mol/L ヘキサン溶液) を滴下し、30分攪拌した。この溶液に、工程 (a) で得られた 2-フルオロ-3-ヨード-5-メチルピリジン 3.15 g (13.3 mmol) をテトラヒドロフラン 5 mL に溶解した溶液を添加し、1時間攪拌した後に、2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンズアルデヒド 2.79 g (13.3 mmol) をテトラヒドロフラン 5 mL に溶解した溶液を添加し、2時間攪拌した。室温に昇温後、水 50 mL を加え、エーテルにて抽出後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ-4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル) メタノール 4.45 g (収率 75 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.21 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.97 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.08 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.46 (s, 1H), 7.86 (s, 1H)

(c) 工程 (b) で得られた (2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ-4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル) メタノール 4.35 g (9.70 mmol) をトルエン 130 mL に溶解させた溶液に、二酸化マンガン 17.3 g (0.18 mol) を加え、2時間還流加熱を行った。室温に冷却後、セライトを用いて二酸化マンガンを除去した後、減圧

下トルエンを留去し、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン (融点 140-141 °C) 2.80 g (収率65 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.41 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 6.57 (s, 1H), 7.94 (s, 1H)

(d) 工程 (c) で得られた3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン1.50 g (3.37 mmol)、炭酸カリウム1.40 g (10.1 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.39 g (0.34 mmol)、ジオキサン15 mL、50 %トリメチルボロキシシン0.42 g (1.67 mmol)を混合し、6時間還流加熱を行った。室温に冷却後、セライトろ過し、酢酸エチル及びテトラヒドロフランにて洗浄後、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4,5-ジメチルピリジン0.79 g (収率70 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.28 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 6.57 (s, 1H), 7.94 (s, 1H)

(e) 工程 (d) で得られた3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4,5-ジメチルピリジン0.20 g (0.60 mmol)をメタノール2.5 mLに溶解させた溶液に、60 %水素化ナトリウム0.06 g (1.5 mmol)をメタノール1 mLに溶解させた溶液を滴下し、16時間還流加熱した。室温に冷却後、水5 mLを加え希塩酸で弱酸性化し、エーテルにて抽出後、食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4,5-ジメチルピリジン89.0 mg (収率43 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.19 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.53 (s, 1H), 7.87 (s, 1H)

合成例 3)

3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン (化合物No. 1-35) の合成

3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキ

シピリジン (化合物 No. 1-15) 2.10 g (5.44 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.64 g (0.55 mmol) を 1,4-ジオキサン 30 mL に溶解した溶液中に、炭酸カリウム 2.29 g (16.6 mmol)、トリメチルボロキシ (50 wt% テトラヒドロフラン溶液) 1.38 g (5.49 mmol) を添加し、加熱還流下 10 時間撹拌した。水を加えて反応を停止し、水層を酢酸エチルで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン 1.49 g (収率 75 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.31 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 6.54 (s, 1H), 8.06 (s, 1H)

合成例 4)

3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン (化合物 No. 1-37) の合成

(a) 2-クロロ-4-トリフルオロメチルピリジン 5.05 g (27.8 mmol)、ナトリウムメトキシド 3.59 g (66.5 mmol) をメタノール 40 mL に溶解した溶液を加熱還流下 4 時間撹拌した。水を加えて反応を停止し、ジエチルエーテルで抽出した後有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、シリカゲルケーキにてろ過した。減圧下で溶媒を留去し、4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン 4.19 g (収率 85 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 3.96 (s, 3H), 6.95 (s, 1H), 7.05 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 8.29 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz)

(b) 工程 (a) で得られた 4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン 8.21 g (46.4 mmol)、酢酸ナトリウム 7.98 g (97.3 mmol) を酢酸 15 mL に溶解した溶液に、臭素 4.00 mL (78.1 mmol) を滴下し 4 日間撹拌した。水酸化カリウム水溶液を加えて反応を停止し、ジエチルエーテルで抽出した後有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、シリカゲルケーキにてろ過した。減圧下で溶媒を留去し、5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジンと原料の 4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジンとの混合物 5.81 g (モル比 55 : 45) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 3.94 (s, 3H), 7.03 (s, 1H), 8.37 (s, 1H)

(c) ジイソプロピルアミン 3.80 mL (27.1 mmol) をテトラヒドロフラン 50 mL に溶

解した溶液中に、0℃でn-ブチルリチウム(1.57 mol/Lヘキサン溶液) 17.1 mLを滴下し、30分攪拌した。溶液を-78℃に冷却し、工程(c)で得られた5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジンと4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジンとの混合物5.81 g(モル比55:45)をテトラヒドロフラン10 mLに溶解した溶液を添加し、45分攪拌した。2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンズアルデヒド5.51 g(26.2 mmol)をテトラヒドロフラン15 mLに溶解した溶液を添加し、1時間攪拌した。混合物に水を加えて反応を停止し、減圧下テトラヒドロフランを留去した。酢酸エチルで抽出後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール5.02 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.35 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 4.87 (d, 1H, $J = 10.8$ Hz), 6.21 (d, 1H, $J = 10.8$ Hz), 6.51 (s, 1H), 8.31 (s, 1H)

(d) 工程(c)で得られた(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール4.80 g(10.3 mmol)をトルエン110 mLに溶解した溶液中に、二酸化マンガン20.0 g(230 mmol)を加え加熱還流下1時間攪拌した。室温まで冷却後、混合物をセライトろ過し、減圧下溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン3.93 g(収率82%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.57 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 6.59 (s, 1H), 8.38 (s, 1H)

(e) 工程(d)で得られた3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン0.60 g(1.29 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.10 g(0.09 mmol)をテトラヒドロフラン10 mLに溶解した溶液中に、0℃でジメチル亜鉛(1.0 mol/Lヘキサン溶液) 3.80 mL(3.80 mmol)を滴下し、自然昇温させた後、室温で8日間攪拌した。水を加えて反応を停止し、減圧下テトラヒドロフランを留去した。酢酸エチルで抽出後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-

シ - 6 - メチルベンゾイル) - 4 - トリフルオロメチル - 2 - メトキシ - 5 - メチルピリジン 0.50 g (収率 96 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 2.41 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 6.58 (s, 1H), 8.05 (s, 1H)

上記合成例 1 から 4 及び WO 0 2 / 2 5 2 7 の合成例 1 ~ 1 6 に準じた方法で製造される本発明化合物を以下の第 1 表及び第 2 表に示す。

第1表

No.	化合物名	物性
1-1	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-プロモ-5-クロロ-2-メトキシピリジン	融点 92-94℃
1-2	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン	黄色油状物
1-3	3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル) -4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン	融点 139-141 ℃
1-4	3-(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルベンゾイル) -4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン	融点 110-112 ℃
1-5	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-プロモ-5-クロロ-2-エトキシピリジン	黄色油状物
1-6	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-2-エトキシ-4-メチルピリジン	黄色油状物
1-7	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-プロモ-4-クロロ-2-エトキシピリジン	淡黄色油状物
1-8	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン	無色油状物
1-9	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-ヨード-2, 4-ジメトキシピリジン	無色油状物
1-10	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオピリジン	融点 98-104 ℃
1-11	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-2, 4-ジメトキシピリジン	融点 93-94 ℃
1-12	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4, 5-ジプロモ-2-メトキシピリジン	融点 149-150 ℃
1-13	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-プロモ-2-メトキシ-5-メチルピリジン	融点 140-142 ℃
1-14	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン	融点 128-129 ℃
1-15	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン	融点 84-86 ℃
1-16	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2, 4-ジクロロ-5-メチルピリジン	融点 78-80 ℃
1-17	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2, 4-ジクロロ-5-ヨードピリジン	油状物
1-18	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン	融点 140-141 ℃
1-19	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2-フルオロ-4, 5-ジメチルピリジン	融点 91-92 ℃
1-20	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2-メトキシ-4, 5-ジメチルピリジン	融点 84-86 ℃

第1表 (つづき)

No.	化合物名	物性
1-21	3-(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2-エトキシ-4, 5-ジメチルピリジン	融点 74-75 °C
1-22	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4, 5-ジメチル-2-メチルチオピリジン	油状物
1-23	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-ブromo-4-クロロ-2-メトキシピリジン	融点 84-87 °C
1-24	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン	融点 88-90 °C
1-25	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン	
1-26	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリジン	
1-27	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2, 4-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン	
1-28	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン	
1-29	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン	融点 113-115 °C
1-30	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン	融点 82-84 °C
1-31	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-ブromo-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン	
1-32	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン	
1-33	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン	
1-34	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン	
1-35	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン	融点 84-88 °C
1-36	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -5-ブromo-2-メトキシ-4-メチルピリジン	融点 111-114 °C
1-37	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン	融点 103-105 °C
1-38	3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル) -5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン	融点 129-130 °C

第1表中、No. 1-1~1-34及び1-38の化合物は、WO 02/2527に具体的な記載がない化合物である。上記以外の化合物で後述の試験例に使用する化合物を第2表に示す。

第2表

No.	化合物名	物性
2-1	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2-クロロ-5-メトキシ-3-メチルピリジン	融点 67-72 °C
2-2	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -3-トリフルオロメチル-5-メトキシ-2-メチルピリジン	融点 137-138 °C
2-3	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2-プロモ-5-メトキシ-3-メチルピリジン	淡黄色 油状物
2-4	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -3-クロロ-5-メトキシ-2-メチルピリジン	融点 102-103 °C
2-5	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2, 4-ジメトキシピリジン	融点 74-75 °C
2-6	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル) -2, 3-ジクロロ-5-メトキシピリジン	融点 98-99 °C

上記合成例1から4及びWO 02/2527の合成例1～16に準じた方法で製造される本発明のフェニルピリジルメタノール誘導体を以下の第3表に示し、それらのNMRスペクトルデータを第4表に示す。

第3表

No.	化合物名
3-1	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-プロモ-5-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-2	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-エチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-3	(4, 5-ジメトキシ-2-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-4	(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-5	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-プロモ-5-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-6	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-エトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-7	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ-4-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-8	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-9	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ヨード-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-10	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオ-3-ピリジル) メタノール
3-11	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-12	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジプロモ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール

第3表つづき

No.	化合物名
3-13	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-プロモ -2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-14	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ -4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-15	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-16	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-17	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-ヨード-3-ピリジル) メタノール
3-18	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ -4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-19	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ -4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール
3-20	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-メトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール
3-21	(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルフェニル) (2-エトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール
3-22	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジメチル-2-メチルチオ-3-ピリジル) メタノール
3-23	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ-4-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-24	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-25	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-26	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-トリフルオロメチル -2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-27	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ -5-トリフルオロメチル-3-ピリジル) メタノール
3-28	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ -5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-29	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4- エチニル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-30	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4- フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-31	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ-4- フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-32	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-フルオロ メチル-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-33	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4- ジフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール
3-34	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-エチル -4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール

第3表つづき

No.	化合物名
3-35	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-36	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-37	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-トリフルオロメチル -2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-38	(4, 5-ジメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール

第4表

化合物 No.	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz) : δ (ppm)
3-1	2.33 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 5.33 (d, 1H, J = 10.4 Hz), 6.17 (d, 1H, J = 10.4 Hz), 6.48 (s, 1H), 8.06 (s, 1H)
3-3	2.42 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.77 (d, 1H, J = 11.6 Hz), 3.86 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 6.32 (d, 1H, J = 11.6 Hz), 6.58 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 8.18 (s, 1H)
3-4	1.30 (t, 3H, J = 6.8 Hz), 2.35 (s, 3H), 3.74 (d, 1H, J = 11.2 Hz), 3.78 (s, 3H), 3.86 (q, 2H, J = 6.8 Hz), 3.93 (s, 3H), 6.24 (d, 1H, J = 11.2 Hz), 6.50 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 8.11 (s, 1H)
3-5	1.41 (t, 3H, J = 4.4 Hz), 2.24 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.44 (q, 2H, J = 4.4 Hz), 5.36 (d, 1H, J = 9.6 Hz), 6.34 (d, 1H, J = 9.6 Hz), 6.48 (s, 1H), 7.98 (s, 1H)
3-7	1.35 (t, 3H, J = 4.4 Hz), 2.33 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 4.44 (q, 2H, J = 4.4 Hz), 5.38 (d, 1H, J = 10.0 Hz), 6.23 (d, 1H, J = 10.0 Hz), 6.48 (s, 1H), 8.17 (s, 1H)
3-8	2.34 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 5.31 (d, 1H, J = 10.4 Hz), 6.23 (d, 1H, J = 10.4 Hz), 6.47 (s, 1H), 8.36 (s, 1H)
3-12	2.24 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 4.50-4.65 (br, 1H), 6.28-6.34 (br, 1H), 6.48 (s, 1H), 8.16 (s, 1H)
3-14	2.35 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.86-4.88 (br, 1H), 6.19-6.22 (br, 1H), 6.51 (s, 1H), 8.31 (s, 1H)
3-15	2.32 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.32 (d, 1H, J = 10.0 Hz), 6.21 (d, 1H, J = 10.0 Hz), 6.55 (s, 1H), 8.07 (s, 1H)
3-16	2.10 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 5.15 (d, 1H, J = 9.2 Hz), 6.41 (d, 1H, J = 9.2 Hz), 6.42 (s, 1H), 8.08 (s, 1H)
3-17	2.18 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 5.02 (brs, 1H), 6.41 (brs, 1H), 6.46 (s, 1H), 8.57 (s, 1H)

第4表つづき

化合物 No.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm)
3-18	2.21 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.97 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.07 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.46 (s, 1H), 7.86 (s, 1H)
3-23	2.17 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 5.32 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.23 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.49 (s, 1H), 8.21 (s, 1H)
3-30	2.32 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.28 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz), 5.59 (dd, 1H, $J = 10.4$ Hz, 46.8 Hz), 5.97 (dd, 1H, $J = 10.4$ Hz, 46.8 Hz), 6.27 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz), 6.47 (s, 1H), 8.08 (s, 1H)
3-35	2.26 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 5.32 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz), 6.12 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz), 6.47 (s, 1H), 8.02 (s, 1H)
3-38	2.26 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.85 (br, 1H), 3.87 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 6.13 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 8.11 (s, 1H)

次に本発明に係わる製剤例を記載するが、本発明における成分量、剤型等は記載例のみに限定されるものではない。

製剤例 1

- | | |
|------------------|-------|
| (1) 本発明化合物 | 20重量部 |
| (2) クレー | 72重量部 |
| (3) リグニンスルホン酸ソーダ | 8重量部 |

以上のものを均一に混合して水和剤とする。

製剤例 2

- | | |
|------------|-------|
| (1) 本発明化合物 | 5重量部 |
| (2) タルク | 95重量部 |

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

製剤例 3

- | | |
|---------------------------|-------|
| (1) 本発明化合物 | 20重量部 |
| (2) N, N'-ジメチルアセトアミド | 20重量部 |
| (3) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル | 10重量部 |
| (4) キシレン | 50重量部 |

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

製剤例 4

- | | |
|---------|-------|
| (1) クレー | 68重量部 |
|---------|-------|

- | | |
|-----------------------------|---------|
| (2) リグニンスルホン酸ソーダ | 2 重量部 |
| (3) ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート | 5 重量部 |
| (4) 微粉シリカ | 2 5 重量部 |

以上の各成分の混合物と、本発明化合物とを 4 : 1 の重量割合で混合し、水和剤とする。

製剤例 5

- | | |
|--|------------|
| (1) 本発明化合物 | 5 0 重量部 |
| (2) オキシレーテッド ポリアルキルフェニルフォスフェートトリエタノールアミン | 2 重量部 |
| (3) シリコーン | 0. 2 重量部 |
| (4) 水 | 4 7. 8 重量部 |

以上のものを均一に混合、粉碎した原液に更に

- | | |
|------------------|------------|
| (5) ポリカルボン酸ナトリウム | 5 重量部 |
| (6) 無水硫酸ナトリウム | 4 2. 8 重量部 |

を加え均一に混合、造粒、乾燥して顆粒水和剤とする。

製剤例 6

- | | |
|---------------------------|------------|
| (1) 本発明化合物 | 5 重量部 |
| (2) ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル | 1 重量部 |
| (3) ポリオキシエチレンの燐酸エステル | 0. 1 重量部 |
| (4) 粒状炭酸カルシウム | 9 3. 9 重量部 |

(1) ~ (3) を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(4) に吹付け、アセトンを除去して粒剤とする。

製剤例 7

- | | |
|-------------------|------------|
| (1) 本発明化合物 | 2. 5 重量部 |
| (2) N-メチル-2-ピロリドン | 2. 5 重量部 |
| (3) 大豆油 | 9 5. 0 重量部 |

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤 (ultra low volume formulation) とする。

製剤例 8

- | | |
|--|----------|
| (1) 本発明化合物 | 2 0 重量部 |
| (2) オキシレーテッドポリアルキルフェノール
フォスフェートトリエタノールアミン | 2 重量部 |
| (3) シリコーン | 0. 2 重量部 |
| (4) ザンサンガム | 0. 1 重量部 |

(5) エチレングリコール

5 重量部

(6) 水

72.7 重量部

以上のものを均一に混合、粉碎して水性懸濁剤とする。

以下に、農園芸用殺菌剤の試験例を記載する。

試験例 1 コムギうどんこ病予防効果試験

直径7.5 cmのポリ鉢でコムギ（品種：農林61号）を栽培し、1.5葉期に達した時に本発明化合物を所定濃度に調整した薬液10 mLをスプレーガンにて散布した。薬液が乾燥した後、うどんこ病菌の分生胞子を振り掛け接種し、20℃の恒温室内に保った。接種6から8日後に胞子形成面積を調査した。その結果、前記化合物中、化合物No. 1-1、1-2、1-4、1-5、1-6、1-7、1-8、1-10、1-11、1-12、1-13、1-14、1-15、1-16、1-17、1-18、1-19、1-20、1-21、1-22、1-23、1-24、1-35、1-36、1-37、2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6が125 ppmで薬剤無処理と比較し90%以上の防除効果を示した。

試験例 2 イネいもち病予防効果試験

直径7.5 cmのポリ鉢で稲（品種：日本晴）を栽培し、1.5葉期に達した時に本発明化合物を所定濃度に調整した薬液10 mLをスプレーガンにて散布した。薬液が乾燥した後、いもち病菌の分生胞子懸濁液を噴霧接種し、24時間20℃の接種箱に保ち、その後20℃の恒温室内に保った。接種6から11日後に病斑数を調査した。その結果、前記化合物中、化合物No. 1-1、1-2、1-15、1-16、1-17、1-22、1-23、1-24、1-35、2-3が500 ppmで薬剤無処理と比較し90%以上の防除効果を示した。

試験例 3 キュウリうどんこ病予防効果試験

直径7.5 cmのポリ鉢でキュウリ（品種：四葉）を栽培し、1.5葉期に達した時に本発明化合物を所定濃度に調整した薬液10 mLをスプレーガンにて散布した。薬液が乾燥した後、うどんこ病菌の分生胞子懸濁液を噴霧接種し、20℃の恒温室内に保った。接種6～11日後に胞子形成面積を調査した。その結果、前記化合物中、化合物No. 1-1、1-2、1-4、1-5、1-7、1-8、1-10、1-11、1-12、1-13、1-14、1-15、1-16、1-21、1-22、1-23、1-24、1-35、1-36、1-37、2-1、2-2、2-3、2-6が125 ppmで薬剤無処理と比較し90%以上の防除効果を示した。

上記の試験で、優れた予防効果を示す化合物について、上記試験方法に加えて、降雨による効果の変動を考慮した下記条件の試験方法により効果を確認した。

以下に、本発明に係わる農園芸用殺菌剤の耐雨性試験例を記載する。

試験例 4 キュウリうどんこ病耐雨性試験

上記の試験で効果を示した化合物について、より実使用に近い状況を想定し、降雨による効果の変動を調査した。

直径7.5 cmのポリ鉢でキュウリ（品種：四葉）を栽培し、1.5葉期に達した時に本発明化合物を所定濃度に調整した薬液をスプレーガンにて散布した（1000 L/ha 相当）。処理翌日に10 mm/hの人工降雨を1時間処理し、無降雨処理（予防）の苗とともにうどんこ病分生孢子懸濁液を噴霧接種し、20℃の恒温室内に保った。接種6から11日後に病斑数を調査し、薬剤無処理と比較し防除率を算出した。結果を第5表に示す。なお、本発明の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体のうち、第5表に試験結果を示していないものも、試験例4と同様の試験を行えば、同様の試験結果が得られる。

第5表 キュウリうどんこ病防除率（%）

化合物No.	500 gai/ha	
	予防	降雨
1-1	100	100
1-12	100	68
1-14	100	100
1-15	100	100
1-23	100	100
1-24	100	85
1-35	100	100
1-37	100	100
2-1	100	0
2-2	100	35
2-3	100	0
2-4	92.5	35
2-5	95	0
2-6	90	0

産業上の利用可能性

本発明の特定の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはその塩は、殺菌剤の有効成分として優れた効果を示し、かつ散布後に作物が降雨を被った場合においても優れた効果を発揮できる。

請求の範囲

1. 3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-プロモ-5-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン、3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-プロモ-5-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-エトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-4-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ヨード-2, 4-ジメトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2, 4-ジメトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジプロモ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-プロモ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-ヨードピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-エトキシ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジメチル-2-メチルチオピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-4-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリ

メトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン及び3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジンから成る群から選択される少なくとも一つの3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはその塩を有効成分として含有する、耐雨性を有する殺菌剤。

2. 3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブromo-5-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン、3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブromo-5-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-エトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ヨード-2, 4-ジメトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2, 4-ジメトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジブromo-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブromo-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブromo-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-ヨードピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フル

オロ-4-ヨード-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-エトキシ-4, 5-ジメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4, 5-ジメチル-2-メチルチオピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-4-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2, 4-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン及び3-(4, 5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジンから成る群から選択される少なくとも一つの3-ベンゾイル-2, 4, 5-置換ピリジン誘導体またはその塩。

3. (2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-プロモ-5-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-エチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(4, 5-ジメトキシ-2-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-プロモ-5-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-エトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ-4-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ヨード-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール、(

2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジブromo-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-ブromo-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブromo-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-ヨード-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ-4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-メトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール、(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルフェニル) (2-エトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4, 5-ジメチル-2-メチルチオ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブromo-4-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ-5-トリフルオロメチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブromo-4-フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノー

ル、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-プロモ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール及び(4, 5-ジメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル) メタノールから成る群から選択される少なくとも一つのフェニルピリジルメタノール誘導体またはその塩。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N43/40, C07D213/61, 213/64, 213/65, 213/69, C07D213/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N43/40, C07D213/61, 213/64, 213/65, 213/69, C07D213/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/2527 A1 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.), 10 January, 2002 (10.01.02), Claims; tables 1 to 4, 12, 13, 19 to 22, 30, 31 & EP 1296952 A1 & JP 2002-356474 A	1-3
A	WO 96/17829 A2 (ZENECA LTD.), 13 June 1996 (13.06.96), & EP 796246 A1 & JP 11-500410 A & US 5565413 A	1-3
A	WO 99/53758 A1 (Shionogi & Co., Ltd.), 28 October, 1999 (28.10.99), & AU 9931702 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2004 (20.01.04)Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13785

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/42671 A1 (BASF AG.), 01 October, 1998 (01.10.98), & EP 968188 A1 & US 6337305 B1 & JP 2001-518103 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A01N43/40, C07D213/61, 213/64, 213/65, 213/69,
C07D213/70

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A01N43/40, C07D213/61, 213/64, 213/65, 213/69,
C07D213/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/2527 A1 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 2002. 01. 10, Claims, Table 1-4, 12, 13, 19-22, 30, 31 & EP 1296952 A1 & JP 2002-356474 A	1-3
A	WO 96/17829 A2 (ZENECA LIMITED) 1996. 06. 13, & EP 796246 A1 & JP 11-500410 A & US 5565413 A	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)